

TRANSPARENT, HEAT- AND IMPACT-RESISTANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP60120734
Publication date: 1985-06-28
Inventor(s): OOTANI IKUJI; others: 01
Applicant(s): ASAHI KASEI KOGYO KK
Requested Patent: JP60120734
Application Number: JP19830227989 19831202
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L25/02 ; C08L33/12
EC Classification:
Equivalents: JP1417175C, JP62025700B

Abstract

PURPOSE: To obtain a thermoplastic resin composition which is excellent in transparency and heat, impact and oil resistances and can be inexpensively supplied, by mixing a specified graft copolymer with a matrix polymer.

CONSTITUTION: A resin composition comprising 5-50wt% (A) graft copolymer obtained by graft-polymerizing an aromatic vinyl compound and an alkyl methacrylate with a rubber comprising polybutadiene or a butadiene copolymer containing at least 60wt% butadiene units and 95-50wt% (B) matrix polymer which comprises 20-89.5wt% methyl methacrylate units, 5-74.5wt% six-membered ring acid anhydride units of the formula (wherein R1 and R2 are each methyl or H), 5-69.5wt% aromatic vinyl compound units, and 0.5-20wt% (meth)acrylic acid units and which has a viscosity as measured in a 10wt% MEK solution at 25 deg.C of 3-20cP. The refractive index of the copolymer A should be equal to that of polymer B.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-120734

⑫ Int.Cl.

C 08 L 25/02
33/12
// C 08 F 212/06
220/14
(C 08 L 25/02
51/04)

識別記号

府内整理番号

7016-4J
7142-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 6 頁)

⑭ 発明の名称 透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物

⑮ 特願 昭58-227989

⑯ 出願 昭58(1983)12月2日

⑰ 発明者 大谷 郁二 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発明者 水谷 啓志 川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑳ 代理人 弁理士 阿形 明

明細書

1. 発明の名称 透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) ポリブタジエン又はブタジエン単位 60 重量%以上を含むブタジエン共重合体から成るゴムに、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルとをグラフト重合して得られたグラフト共重合体 5 ~ 50 重量%と、(B) マトリックスポリマー 95 ~ 50 重量%とから成り、該マトリックスポリマーが(i) メタクリル酸メタル単位 20 ~ 89.5 重量%、(ii) 一般式

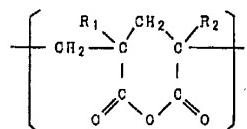
ある)

で表わされる六員環酸無水物単位 5 ~ 74.5 重量%、(i) 芳香族ビニル化合物単位 5 ~ 69.5 重量%及び(ii) アクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位 0.5 ~ 20 重量%から成る共重合体であつて、該マトリックスポリマーの濃度 1.0 重量%のメチルエチルケトン溶液の温度 25℃における粘度が 3 ~ 20 センチポイズであり、かつ前記のグラフト共重合体とマトリックスポリマーのそれぞれの屈折率が実質上同一であることを特徴とする透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物、さらに詳しくいえば、透明性に優れかつ極めて良好な耐熱変形性と耐熱分解性を有する、特定のグラフト共重合体とマトリックスポリマーとから成る耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

近年、弱電部品あるいは工業部品などの各種用



(式中の R₁ 及び R₂ はメチル基又は水素原子で)

において、優れた耐熱性、耐衝撃性及び耐油性を有し、その上透明であり、かつ安価な樹脂の要求が特に強くなりつつある。

現在市販されている樹脂の中で、無色透明であつて機械的強度と耐熱性の優れた代表的な樹脂としては、ポリカーボネートが知られている。しかしながらこの樹脂はエンジニアリング樹脂であり高価格なため汎用には至っていない。

最近、メタクリル酸メチル樹脂の透明性、耐油性及び耐候性を維持し、ゴム補強により耐衝撃性を加えた耐衝撃性メタクリル酸メチル樹脂(HI-PMMA)が市販されはじめたが、このものは耐熱性に劣る欠点を有している。

また、グラフト共重合体の屈折率と、マトリックスボリマーの屈折率とが一致することにより透明性を有する透明MBS樹脂や透明ABS樹脂は、古くから安価に市販されているが、耐熱性に劣るために、広く使用されるに至っていない。

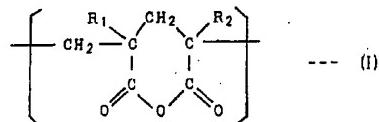
他方、ガラス繊維を加えることにより、耐熱性と耐衝撃性を向上させ、さらにガラス繊維の屈折

率と樹脂の屈折率とを一致させるように工夫することにより、かなり透明な熱可塑性樹脂を得ることができ(特開昭56-98251号公報)。しかしながら、この方法による透明性は完全なものではなくて限界があり、広く利用されるに至っていない。

本発明者らは、このような事情のもとで、透明性、耐熱性、耐衝撃性及び耐油性に優れ、かつ安価に供給しうる熱可塑性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、グラフトゴム補強樹脂と特定の六員環酸無水物単位を所定量含有する共重合体とを組み合わせ、該グラフトゴム補強樹脂の屈折率と該共重合体の屈折率とを実質上同一とすることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)ポリブタジエン又はブタジエン単位60重量%以上を含有するブタジエン共重合体から成るゴムIC、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルとをグラフト重

合して得られたグラフト共重合体5~50重量%と、(B)マトリックスボリマー95~50重量%とから成り、該マトリックスボリマーが(I)メタクリル酸メチル単位20~89.5重量%、(II)一般式



(式中のR₁及びR₂はメチル基又は水素原子である)

で表わされる六員環酸無水物単位5~74.5重量%、(Ⅲ)芳香族ビニル化合物単位5~69.5重量%及び(IV)アクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位0.5~20重量%から成る共重合体であつて、該マトリックス部の密度1.0重量%のメチルエチルケトン溶液の温度25℃における粘度が3~20センチポイズであり、かつ前記のグラフト共重合体とマトリックスボリマーのそれぞれの屈折率が実質上同一であることを特徴とする造

明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物を提供するものである。

本発明の特徴は、特定の共重合体から成るマトリックスボリマーにより耐熱性と耐油性が向上し、かつ特定のグラフト共重合体により耐衝撃性が向上し、さらに前記のマトリックスボリマーとグラフト共重合体双方の屈折率を合わせるように工夫することにより透明性が向上した樹脂組成物を得ることにある。

このようにして得られた樹脂組成物は、温度100℃の熱水中に放置しても透明性を失わないという驚くべき性能を有している。

本発明の樹脂組成物における(A)成分のグラフト共重合体に用いるゴム成分としては、ポリブタジエンが一般的であり、このゴム成分の屈折率を変動させる方法としては、ブタジエンを主体として他の单量体をランダムに又はプロツク的に共重合させるのがよい。すなわち、ポリブタジエンより屈折率を高める場合には、芳香族ビニル化合物をブタジエンと共に重合させ、他方ポリブタジエ

ンより屈折率を低くする場合には、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルをブタジエンに共重合させればよい。また不飽和ニトリル単量体をブタジエンに共重合させる場合もある。

このようにして得られたブタジエン共重合体は、本発明樹脂組成物の耐衝撃性を高める役目を果たすためには、それに含まれるブタジエン単位が60重量%以上であることが必要である。このブタジエン単位が60重量%未満の場合は該樹脂組成物の耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性が低下する。

前記ゴム成分にグラフト重合する各単量体の役目は、該ゴム成分とマトリックスボリマーとの親和性を向上させ、かつ該ゴム成分の屈折率をマトリックスボリマーの屈折率に合わせることである。

該ゴム成分にグラフト重合する単量体としては、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルが主体であつて、芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルとの好ましい使用割合

は、重量基準で1:9ないし9:1の範囲である。

前記芳香族ビニル化合物としては、例えはステレン、 α -メチルステレン、 β -メチルステレンなどが用いられるが、これらの中でもステレンがもつとも好ましい。またメタクリル酸アルキルエステルとしてはメタクリル酸メチルがもつとも好適である。さらに、ゴム成分のマトリックスボリマーに対する親和性をより向上させることを目的として、前記の芳香族ビニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルに加え、それらと共に重合可能な他の1種又は2種以上の単量体を用いる場合がある。しかしこの場合、他の単量体の量は、前記の芳香族ギニル化合物とメタクリル酸アルキルエステルの合計100重量部に対し30重量部以下である。この共重合可能な単量体としては、例えはアクリロニトリルやメタクリロニトリルのようないくつかの不飽和ニトリル、アクリル酸やメタクリル酸のようないくつかの不飽和カルボン酸などが挙げられる。

このようにして得られたグラフト共重合体のグラフト率(枝部分/幹部分重量比×100%)は一

般的には20~120%、好ましくは30~100%の範囲である。

本発明樹脂組成物における(i)成分のマトリックスボリマーは、(i)メタクリル酸メチル単位、(ii)前記一般式(I)で表わされる六員環酸無水物単位、(iv)芳香族ビニル化合物単位及び(iv)アクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位から成る共重合体であつて、該樹脂組成物の耐熱性、耐油性及び成形加工性に大きな影響を与える。

この共重合体における(iv)単位のメタクリル酸メチル単位は耐油性を向上させる役割を果たすものであつて、該共重合体中20~89.5重量%の範囲で含有することが必要である。この量が20重量%未満では耐油性を十分に向上させることができないし、また89.5重量%を超えると耐熱性の向上が不十分となり、かつ成形加工性が低下する。

次に、(iv)単位の前記一般式(I)で示される六員環酸無水物は耐熱性を向上させる役割を果たすものであり、驚くべきことに耐熱変形性の向上と同時に熱安定性をも向上させる作用を有する。この(iv)

単位の含有量は該共重合体に対して5~74.5重量%の範囲内にあることが必要である。この量が5重量%未満では耐熱変形性と耐熱安定性の向上が十分でなく、また74.5重量%を超えると該樹脂組成物の加熱溶融粘度が著しく上昇して成形加工性が低下する。

(iv)単位の芳香族ビニル化合物単位は、主として成形加工性を向上させる役割を果たすものであり、その場合芳香族ビニル化合物単位としてはステレン単位がもつとも好ましい。また、成形加工性と同時に耐熱性を向上させるために、芳香族ビニル化合物単位として、例えは α -メチルステレン単位、 p -メチルステレン単位、 $2,4$ -ジメチルステレン単位、 p -tert-ブチルステレン単位を含有させることもできる。該共重合体中のこれらの芳香族ビニル化合物単位の含有量は5~69.5重量%の範囲である。この量が5重量%未満では成形加工性が不十分となつて好ましくなく、また69.5重量%を超えると耐油性の低下が著しくなつて好ましくない。

さらに(4)単位のアクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位は耐熱性向上の役割を果たすものであつて、特に(4)単位の六員環酸無水物単位の補助的な効果を示すものである。該共重合体中のこの(4)単位の含有量は0.5~20重量%の範囲である。この量が0.5重量%未満では(4)単位を補助する耐熱性向上の役割が十分でなくなり、また20重量%を超えると熱安定性が低下し、成形加工時にガス発生が著しくなつて好ましくない。

このように(1)、(2)、(3)及び(4)の各単位はそれぞれの役割を果たしているが、同時にマトリックスポリマーの屈折率を調節するために、それぞれの含有量の組合せが適宜選択される。例えば該マトリックスポリマーの屈折率を上げるときは、芳香族ビニル化合物単位量を増加させ、一方該屈折率を下げるときは、メタクリル酸メチル単位量を増加させる。

本発明の樹脂組成物においては、(A)成分のグラフト共重合体の屈折率と(4)成分のマトリックスポリマーの屈折率とを合わせることが必要であつて、

それらの屈折率の差が0.01以下の場合、該樹脂組成物の透明性は優れたものになり、その差が0.005以下の場合、特にその透明性は一段と優れたものになる。

また、本発明の樹脂組成物においては(4)成分のマトリックスポリマーの分子量が特定の範囲内にあることが必要である。すなわち該マトリックスポリマーの濃度10重量%のメチルエチルケトン溶液の温度25℃における粘度が3~20センチボイスの範囲内にあることが必要である。この粘度が3センチボイス未満では該樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、また20センチボイスを超えると高温溶融時の流动性が低下して成形加工性が不満足なものとなる。

本発明の樹脂組成物の製造については、通常のラジカル重合法がすべて使用されうるが、特に(A)成分のグラフト共重合体は乳化重合法で製造するのが好ましく、一方(4)成分のマトリックスポリマーは特に連続塊状重合法で製造することが望ましい。さらに該マトリックスポリマーにおける各單

量体単位の均一化を図るために重合器は完全混合型が好ましい。該グラフト共重合体の製造には乳化重合法が好ましく用いられるが、塊状重合法も用いることができ、この場合ゴムのグラフト化とゴムの分散粒子形成及びマトリックスポリマーの共重合体生成は通常の連続塊状重合法が用いられる。(4)成分のグラフト共重合体を乳化重合法で得る場合、いつたん固体物としてグラフト共重合体を得、これと(4)成分のマトリックスポリマー共重合体固体物とを溶媒混合し、最終的に目的とする樹脂組成物を得る。この場合、通常单軸又は二軸の押出機が用いられる。

このようにして得られた樹脂組成物はグラフト共重合体とマトリックスポリマーとのブレンド体であり、ゴム相が架橋体を形成していることを利用し、該グラフト共重合体をアセトン不溶部として、アセトンに可溶なマトリックスポリマーと分離することができる。この場合、まず樹脂組成物を粉体とし、アセトンを加えて十分に振とうしたのち、遠心分離機を用いて不溶部と可溶部とを分

離する。次いで不溶部にアセトンを加え前記操作をくり返す。最終的に得られた不溶部はアセトンを含有しているので、常温減圧乾燥機で十分に乾燥させて秤量する。一方アセトン可溶部はアセトンを蒸発させ、残留物として得ることができる。各部重量測定後、それぞれの屈折率の測定及び組成分析を行うことができる。特にアセトン可溶部については、次の方法で組成を定量分析することができる。すなわち一定濃度のアセトン溶液について、カセイアルカリ滴定によりアクリル酸又はメタクリル酸若しくはその両方の単位量を測定し、紫外外部吸光光度計により芳香族ビニル化合物単位量を求める。またメタクリル酸メチル単位量と六員環酸無水物単位量は赤外分光光度計により測定する。六員環酸無水物単位の 1800 cm^{-1} 及び 1760 cm^{-1} の吸収は他のカルボン酸単位やカルボン酸エステル単位のものから区別される。

本発明の透明な耐熱耐衝撃性樹脂組成物は、ABS樹脂やMBS樹脂と同等の耐衝撃性と耐油性を有し、その上透明性に優れ、かつ耐熱性が著しく

向上しており、さらに、高温溶融時の分解性が著しく低下し、また熱水中においても白化失透しないなど、総合的に優れた特徴を有するものである。次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつてなんら制限されるものではない。

なお実施例中の各物性の測定法は次のとおりである。

(1) ピカット軟化温度	荷重1kg ASTM-D1525
(2) アイソクト衝撃強さ	ASTM-D256
(3) 溶液粘度	キヤノンエンスケ型粘度管(#200) 使用。
(4) 全光線透過率	厚さ2.5mmの試料をASTM-D-1003に従つて測定。
(5) 熱重量天秤	20°C/分の速度で昇温し加熱減量を測定。
(6) 耐油性	箱型試料にサラダ油を満たし、40°C、24時間放置後、クラックの有無を観察。
(7) 屈折率	ASTM D 542に従つて測定。

リル酸メチル2.8重量部との混合物及び過硫酸カリウム0.1重量部をイオン交換水5.0重量部に溶解した水溶液を(A-1)の場合と同様に添加、重合を行い、次いで後処理を行つて、粉体のグラフト共重合体(A-2)を得た。

このグラフト共重合体(A-2)の屈折率を測定したところ、1.520であつた。

実施例1

メタクリル酸メチル37.2重量部、ステレン34.3重量部、メタクリル酸8.5重量部、トルエン2.0重量部合計100重量部に対し、オクチルメルカブタン0.05重量部、1,1-ジーターシヤリーブチルバーオキシシクロヘキサン0.01重量部を加えた混合液を調製する。この混合液を112°Cの完全混合型重合器へ連続して供給して重合を行つた。固形分4.2重量%の重合反応液を連続して高温真空室へ供給して未反応物と溶剤の除去及び六員環酸無水物の生成を行つた。得られた共重合体の組成を分析したところ、メタクリル酸メチル単位4.0重量%、ステレン単位4.3重量%、六員環

参考例1 グラフト共重合体(A-1)の製造

ステレン単位35.5重量%、ブタジエン単位64.5重量%から成るステレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックスを固形分に換算して6.0重量部及びイオン交換水100重量部を反応器に仕込み、かきませ下にて、70°Cでステレン2.0重量部とメタクリル酸メチル2.0重量部との混合物及び過硫酸カリウム0.1重量部をイオン交換水5.0重量部に溶解した水溶液を7時間にて連続的に添加しながら重合を行い、重合反応終了後、グラフト共重合体ラテックスを塩析脱水、乾燥して粉体のグラフト共重合体(A-1)を得た。

このグラフト共重合体(A-1)の屈折率を測定したところ、1.544であつた。

参考例2 グラフト共重合体(A-2)の製造

ステレン単位1.0重量%、ブタジエン単位9.0重量%から成るステレン-ブタジエンゴム(SBR)ラテックスを固形分に換算して6.0重量部及びイオン交換水100重量部を反応器に仕込み、かきませ下にて70°Cで、ステレン1.2重量部とメタク

リル酸メチル2.8重量部との混合物及び過硫酸カリウム0.1重量部をイオン交換水5.0重量部に溶解した水溶液を(A-1)の場合と同様に添加、重合を行い、次いで後処理を行つて、粉体のグラフト共重合体(A-2)を得た。

この共重合体の屈折率は1.542である。この共重合体1.0重量%メチルエチルケトン溶液の25°Cの粘度は10.0センチボイスであつた。この共重合体の圧縮成形片のピカット軟化温度は129°Cであつた。この共重合体7.0重量部とグラフト共重合体(A-1)3.0重量部とをブレンドし2軸押出機で混練、押出しペレタイズを行つた。この樹脂組成物の性状を別表に示す。

実施例2

メタクリル酸メチル2.8重量部、ステレン1.3重量部、メタクリル酸2.4重量部、エチレングリコールモノエチルエーテル3.5重量部合計100重量部に対し、オクチルメルカブタン0.1重量部、1,1-ジーターシヤリーブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.01重量部を加えた混合液を調製した。その他は実施例1と全く同様にして重合を行つて共重合体を得た。得られた共重合体の組成を分析したところ、メタクリル酸メチル単位3.0重量%、ステレン単位2.6重量

%、六員環酸無水物単位 3.6 重量%、メタクリル酸単位 8 重量% であつた。またこの共重合体の屈折率は 1.521、この共重合体の 1.0 重量% メチルエチルケトン溶液の 25°C の粘度は 6.8 センチボイズであつた。この共重合体の圧縮成形片のピカット軟化温度は 148°C であつた。この共重合体 7.0 重量部とグラフト共重合体 (A-2) 3.0 重量部とをブレンドし、2 軸押出機で混練、押し出し、ベレタイズを行つた。この樹脂組成物の性状を別表に示す。

比較例

メタクリル酸メチル 4.0 重量部、ステレン 4.0 重量部、エチルベンゼン 2.0 重量部合計 10.0 重量部に対し、遮鎖移動剤、重合開始剤その他重合条件は実施例 1 と全く同様に重合し、共重合体を得た。得られた共重合体の組成を分析したところ、メタクリル酸メチル単位 5.0 重量%、ステレン単位 5.0 重量% であつた。このものの屈折率は 1.540 であつた。この共重合体の圧縮成形片のピカット軟化温度は 110°C であつた。この共重合体 7.0 重

量部とグラフト共重合体 (A-1) 3.0 重量部とをブレンドし、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。このものの性状を別表に示す。

別表に示されるとおり、本発明による樹脂組成物は耐熱変形性、耐熱安定性に優れた透明耐衝撃性樹脂組成物であり、さらに熱水に対し安定で、耐油性にも優れるなど、統合的に優れた品質を有するものである。

	実施例 1	実施例 2	比較例
屈折率 (25°C)			
グラフト共重合体	1.544 1.542	1.520 1.521	1.544 1.540
マトリックスポリマー			
マトリックスポリマー組成 (重量%)			
メタクリル酸メチル単位	4.0	3.0	5.0
六員環単位	1.5	3.6	—
ステレン単位	4.3	2.6	5.0
メタクリル酸単位	2	8	—
マトリックスポリマーの溶液粘度 (センチボイズ)	9.3	6.5	7.9
アイソト衝撃強さ (K _P · cm/cm ²)	5.1	6.1	5.5
ピカット軟化温度 (°C)	122	136	106
全光線透過率 (%)	88	87	87
熱重量天秤 5 % 減量温度 (°C)	376	355	303
射出成形機中樹脂滞留 5 分後の成形時の分解ガス発生の有無	無	無	有
射出成形片を 100°C 热水中 1 時間侵せき結果	透明	透明	白濁
耐油性	良好	良好	良好